

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of:

Hajime GOTO et al

Application No.: New Application

Filed: February 22, 2002

For: HYDROGEN-STORAGE MATERIAL

Group Art Unit:

Examiner:

Attorney Dkt. No.: 107348-00211

10/079816
02/22/02
Jc997 U.S. PTO

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

February 22, 2002

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign applications filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2001-049327 filed on February 23, 2001
Japanese Patent Application No. 2001-342124 filed on November 7, 2001

In support of this claim, certified copies of said original foreign applications are filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of these documents.

Please charge any fee deficiency or credit any overpayment with respect to this paper to Deposit Account No. 01-2300.

Respectfully submitted,

ARENT FOX KINTNER PLOTKIN & KAHN, PLLC


Charles M. Marmelstein
Registration No. 25,895

1050 Connecticut Avenue, N.W.,
Suite 400
Washington, D.C. 20036-5339
Tel: (202) 857-6000
Fax: (202) 638-4810

CMM:mmg

Enclosures: Priority Documents (2)

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

jc997 U.S. PRO
10/079816
02/22/02

This is to certify that the annexed is a true copy of the following
application as filed with this Office.

Date of Application: February 23, 2001

Application Number: Patent Application No. 2001-049327
[ST.10/C]: [JP2001-049327]

Applicant(s): HONDA GIKEN KOGYO KABUSHIKI KAISHA

February 5, 2002

Commissioner,
Patent Office

Kozo Oikawa

Certificate No. 2002-3004497

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

JC997 U.S. PTO
10/079816
02/22/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されてい
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月23日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-049327

[ST.10/C]:

[JP2001-049327]

出 願 人

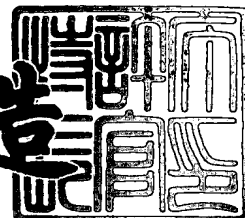
Applicant(s):

本田技研工業株式会社

2002年 2月 5日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3004497

【書類名】 特許願

【整理番号】 H101033901

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 3/00

【発明の名称】 水素貯蔵材

【請求項の数】 3

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

 【氏名】 後藤 肇

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

 【氏名】 古田 照実

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

 【氏名】 藤原 良也

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

 【氏名】 徳根 敏生

【特許出願人】

 【識別番号】 000005326

 【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社

 【代表者】 吉野 浩行

【代理人】

 【識別番号】 100071870

 【弁理士】

【氏名又は名称】 落合 健

【選任した代理人】

【識別番号】 100097618

【弁理士】

【氏名又は名称】 仁木 一明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003001

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水素貯蔵材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電気伝導性を持つ炭素材料よりなる複数の炭素担体（2）と、それら炭素担体（2）に担持された、水素吸着能を有する複数の微粒子（3）とを有し、その微粒子（3）の担持量Aは $0.1 \text{ wt} \% \leq A \leq 20 \text{ wt} \%$ であり、前記微粒子（3）は金属単体微粒子、合金微粒子および酸化物半導体微粒子から選択される少なくとも一種であり、前記金属単体は、V, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf, LaおよびCeから選択される少なくとも一種であり、また前記合金は、Mg, Ti, 希土類元素, Zr, V, CaおよびAlから選択される少なくとも一種と、Fe, Co, Ni, Cu, Mn, MoおよびWから選択される少なくとも一種とよりなり、前記酸化物半導体はNi酸化物半導体、Cr酸化物半導体、Cu酸化物半導体、Mn酸化物半導体、Sn酸化物半導体、Zn酸化物半導体、V酸化物半導体、Ti酸化物半導体およびFe酸化物半導体から選択される少なくとも一種であることを特徴とする水素貯蔵材。

【請求項 2】 前記微粒子（3）の粒径dは $1 \text{ nm} \leq d \leq 5 \mu \text{ m}$ である、請求項 1 記載の水素貯蔵材。

【請求項 3】 前記炭素担体（2）は活性炭、ナノチューブおよびフラーレンから選択される少なくとも一種である、請求項 1 または 2 記載の水素貯蔵材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は水素貯蔵材、例えば燃料電池搭載車両の水素貯蔵器に用いるのに好適な水素貯蔵材に関する。

【0002】

【従来技術】

従来、この種の水素貯蔵材としては、多孔質炭素材料の表面に、水素分子を水素原子に解離させる機能を有する金属被膜を形成し、その水素原子を多孔質炭素材料の表面だけでなく、その内部にも吸着させるようにしたものが知られている

(特開平10-72201号公報参照)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の水素貯蔵材においては多孔質炭素材料表面が金属被膜により覆われているため、その炭素材料表面の水素吸着サイトが減少し、また水素の吸放出時に水素原子が金属被膜内を拡散することが必要であるから、それに応じて水素の吸放出速度が遅くなり、その上、水素吸蔵時には水素貯蔵材を液体窒素温度である -196°C 程度まで冷却すると共に3MPa以上、好ましくは5.1MPa以上の高水素圧を必要とするため、設備コストが嵩む、といった問題があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明は、比較的軽量であって、常温、且つ低水素圧下にて高い水素貯蔵能を有し、しかも水素吸放出速度の速い、前記水素貯蔵材を提供することを目的とする。

【0005】

前記目的を達成するため本発明によれば、電気伝導性を持つ炭素材料よりなる複数の炭素担体と、それら炭素担体に担持された、水素吸着能を有する複数の微粒子とを有し、その微粒子の担持量Aは $0.1\text{wt}\% \leq A \leq 20\text{wt}\%$ であり、前記微粒子は金属単体微粒子、合金微粒子および酸化物半導体微粒子から選択される少なくとも一種であり、前記金属単体は、V、Nb、Ta、Ti、Zr、Hf、LaおよびCeから選択される少なくとも一種であり、また前記合金は、Mg、Ti、希土類元素、Zr、V、CaおよびAlから選択される少なくとも一種と、Fe、Co、Ni、Cu、Mn、MoおよびWから選択される少なくとも一種とよりなり、前記酸化物半導体はNi酸化物半導体、Cr酸化物半導体、Cu酸化物半導体、Mn酸化物半導体、Sn酸化物半導体、Zn酸化物半導体、V酸化物半導体、Ti酸化物半導体およびFe酸化物半導体から選択される少なくとも一種である水素貯蔵材が提供される。

【0006】

前記のように、水素貯蔵材を複数の炭素担体と、それに担持された複数の微粒子とより構成すると、その水素貯蔵材の軽量化を達成することが可能である。

【0007】

前記構成の微粒子は、常温、且つ低水素圧下において、その表面に付着した1つまたは複数の水素から電子を吸引して、イオン状態の1つ以上の水素を吸着し、また炭素担体表面に付着した微粒子近傍の1つまたは複数の水素から電気伝導性の炭素担体を介し電子を吸引して、イオン状態の1つ以上の水素を炭素担体表面に吸着させる。この炭素担体を介する電子の吸引は、微粒子表面および炭素担体表面の両方に付着した水素についても発生する。この場合、微粒子の担持量を前記のように設定することによって炭素担体表面における水素吸着サイトを広く確保することが可能である。

【0008】

このような水素吸着メカニズムによって、水素貯蔵材は常温、且つ低水素圧下にて高い水素貯蔵能を発揮する。また水素は、微粒子表面および炭素担体表面に直接吸着されるので、その吸着速度が速く、その上、加熱（または減圧）によって前記表面から容易に離脱するので、その放出速度が速い。

【0009】

ただし、微粒子の担持量Aが $A < 0.1 \text{ wt} \%$ では相隣る両微粒子間の距離が大きくなってしまい、炭素担体におけるそれら両微粒子間に存する領域に水素の吸着に関与できない部分が生じる。これは、微粒子と炭素間に形成される電子の蓄積層や空乏層の幅が限られているからである。一方、 $A > 20 \text{ wt} \%$ では炭素担体表面の水素吸着サイトが減少する。

【0010】

【発明の実施の形態】

図1において、水素貯蔵材1は、電気伝導性を持つ炭素材料よりなる複数の炭素担体2と、それら炭素担体2に担持された、水素吸着能を有する複数の微粒子3とよりなる。その微粒子3の担持量Aは $0.1 \text{ wt} \% \leq A \leq 20 \text{ wt} \%$ に設定されている。

【0011】

微粒子3は金属単体微粒子、合金微粒子および酸化物半導体微粒子から選択される少なくとも一種である。金属単体には、V, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf, LaおよびCeから選択される少なくとも一種が該当する。また合金には、Mg, Ti, 希土類元素, Zr, V, CaおよびAlから選択される少なくとも一種と、Fe, Co, Ni, Cu, Mn, MoおよびWから選択される少なくとも一種とよりなるものが該当する。さらに酸化物半導体にはNi酸化物半導体, Cr酸化物半導体, Cu酸化物半導体, Mn酸化物半導体, Sn酸化物半導体, Zn酸化物半導体, V酸化物半導体, Ti酸化物半導体およびFe酸化物半導体から選択される少なくとも一種が該当する。

【0012】

炭素担体2としては、微粒子3の担持および水素吸着の観点から比表面積の大きいものが好ましく、多孔質炭素材料である、活性炭、ナノチューブおよびフラーレンから選択される少なくとも一種が用いられる。

【0013】

前記のように、水素貯蔵材1を複数の炭素担体2と、それに担持された複数の微粒子3とより構成すると、その水素貯蔵材1の軽量化を達成することが可能である。

【0014】

水素貯蔵時には、容器に入れられた常温、例えば25℃の水素貯蔵材1に、図2に示すように低水素圧、例えば1MPa以下の水素4を供給する。これにより、図3に示すように微粒子3の表面および炭素担体2の表面に1つまたは複数の水素4が付着する。

【0015】

図4に示すように、微粒子3は、常温、且つ低水素圧下において、その表面に付着した1つまたは複数の水素4から電子 e^- を吸引して、イオン状態の1つ以上の水素4を吸着し、また炭素担体2表面に付着した微粒子3近傍の1つまたは複数の水素4から電気伝導性の炭素担体2を介し電子 e^- を吸引して、イオン状態の1つ以上の水素4を炭素担体2表面に吸着させる。この炭素担体2を介する電子 e^- の吸引は、微粒子3表面および炭素担体2表面の両方に付着した水素4

についても発生する。この場合、微粒子3の担持量を前記のように設定することによって炭素担体2表面における水素吸着サイトを広く確保することが可能である。

【0016】

このような水素吸着メカニズムによって水素貯蔵材1は常温、且つ水素圧下にて高い水素貯蔵能を発揮する。また水素4は、微粒子3表面および炭素担体2表面に直接吸着されるので、その吸着速度が速く、その上、加熱（または減圧）によって前記表面から容易に離脱するので、その放出速度が速い。

【0017】

前記微粒子3の粒径 d は $1\text{ nm} \leq d \leq 5\text{ }\mu\text{ m}$ に設定される。ただし、 $d < 1\text{ nm}$ では、微粒子3において、結晶性の高い内部に対し、不完全な結晶を有する表層部の割合が増えるため、微粒子3の結晶性が低下して、効果的な電子のやり取りができなくなり、一方、 $d > 5\text{ }\mu\text{ m}$ では水素貯蔵材の重量増を招くため、重量的なメリットが失われる。

【0018】

以下、具体例について説明する。

【0019】

I. カーボンナノチューブの製造

(1) 図5に示すように、外径6mm、内径3mm、長さ150mmの高純度グラファイト管5を用意した。

【0020】

(2) 最終的な成分比が、重量比で、 $\text{Ni} : \text{Y} : \text{Ti} : \text{C} = 2 : 2 : 2 : 94$ となるようにNi、Y、TiおよびC（グラファイト）の各粉末を混合してなる触媒6を、高純度グラファイト管5内に詰めて消耗電極7を製作した。

【0021】

(3) 図6に示すように、アーク放電型カーボンナノチューブ製造装置8のチャンバ9内を真空排気し、次いでチャンバ9内を、高純度ヘリウムにより置換してチャンバ圧を0.06MPaの製造圧力に調整した。

【0022】

(4) 電圧フィードバック制御により電圧35V, 電流100A一定となるように, (+) 極である消耗電極7を自動送りして, (-) 極である電極10との間にアーク放電を発生させ, そのアーク放電により消耗電極7を消耗させて煤を発生させた。

【0023】

(5) 合成煤は, チャンバ内壁に付着したもの, チャンバ底壁に堆積したものおよびクモの巣状のものの3種類に分けて回収し, それらの重量を記録した。このうち, クモの巣状のものが最もカーボンナノチューブを含有していることが判明した。このようにして得られたカーボンナノチューブの外径Dは $1.2\text{ nm} \leq D \leq 1.6\text{ nm}$ の範囲にあることが判明した。

【0024】

II. 水素貯蔵材の製造

〔例-1〕

①重量比で, $\text{La} : \text{Ni} = 1 : 5$ となるように秤量された22.8mgの LaCl_3 粉末と59.2mgの NiCl_2 粉末とを50ccの蒸留水に溶解して溶液を得た。②溶液に34mgの Na_2CO_3 を加えて混合し, 沈澱物(炭酸塩)を得た。③沈澱物を濾別し, 次いで, その沈澱物に, 80℃, 1時間の乾燥処理と, 600℃, 1.5時間のか焼処理とを順次施して複酸化物を得た。④38mgの複酸化物に60mgの CaH_2 を加えて混合物を調製し, 次いで, その混合物に水素雰囲気中にて950℃, 1時間の加熱処理を施して生成物を得た。⑤生成物に, 蒸留水を用いた洗浄処理を2回施し, 次いで, 80℃, 1時間の乾燥処理を施した。⑥74mgの生成物と80mgの前記カーボンチューブとを2Nの塩酸中に入れ, 次いで, その溶液に超音波を付与して生成物を分散させると共にその生成物中からカルシウム化合物を除去した。⑦固形分を濾別し, 次いでその固形分に, 蒸留水を用いた洗浄処理を2回施し, その後, 80℃, 1時間の乾燥処理を施した。

【0025】

以上の各工程を経て, 炭素担体としてのカーボンナノチューブに, 微粒子としての LaNi_5 粒子を担持させた水素貯蔵材を得た。この水素貯蔵材における LaNi_5 粒子の担持量Aは, 熱分析結果から $A = 20\text{ wt}\%$ であることが判明し

た。また LaNi_5 粒子の粒径 d は、TEM, SEM 観察結果から $10\text{ nm} \leq d \leq 2\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲にあることが判明した。この水素貯蔵材を実施例 1 とする。

【0026】

〔例-2〕

① 5 mg の NiCl_2 粉末と 4 mg の Mg 粉末とを 10 cc のジメチルホルムアミドに混入して溶液を得た。②溶液に 100 mg の前記カーボンナノチューブを混合して分散液を得た。③分散液に NiBr_2 とシアン化メチルとを加えて混合し、沈澱物を得た。④沈澱物を濾別し、次いでその沈澱物に、 80°C 、1 時間の乾燥処理と、アルゴン雰囲気中にて 560°C 、2 時間の加熱処理とを順次施した。

【0027】

以上の各工程を経て、炭素担体としてのカーボンナノチューブに、微粒子としての Mg_2Ni 粒子を担持させた水素貯蔵材を得た。この水素貯蔵材における Mg_2Ni 粒子の担持量 A は、熱分析結果から $A = 0.5\text{ wt}\%$ であることが判明した。また Mg_2Ni 粒子の粒径 d は、TEM, SEM 観察結果から $1\text{ nm} \leq d \leq 5\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲にあることが判明した。この水素貯蔵材を実施例 2 とする。

【0028】

〔例-3〕

① 1.4 g の TiCl_4 と 1.3 g の NiCl_2 との混合物を加水分解して沈澱物（含水複酸化物）を得た。②沈澱物を濾別し、次いで、その沈澱物に、 80°C 、1 時間の乾燥処理と、 600°C 、1.5 時間のか焼処理とを順次施して無水複酸化物を得た。③ 1.5 g の無水複酸化物に 3 g の CaH_2 を加えて混合物を調製し、次いで、その混合物に水素雰囲気中にて 900°C 、0.5 時間の加熱処理を施して粉末を得た。④粉末に、蒸留水を用いた洗浄処理を 2 回施し、次いで 80°C 、1 時間の乾燥処理を施した。

【0029】

このようにして得られた粉末について、SEM-EDX を用いて分析を行ったところ、この粉末は TiNi 粒子、 TiO_2 粒子および NiO 粒子の集合体よりなることが判明した。また TEM, SEM 観察結果から TiNi 粒子、 TiO_2 粒子および NiO 粒子の粒径 d はそれぞれ $50\text{ nm} \leq d \leq 1\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲にあるこ

とが判明した。

【0030】

そこで、TiNi粒子、TiO₂粒子およびNiO粒子の集合体よりなる粉末の含有量が10wt%となるように、その粉末10mgと活性炭90mgとを混合し、次いで、その混合物にアルゴン雰囲気中にて低エネルギーのボールミリングを施して、炭素担体としての活性炭に、微粒子としてのTiNi粒子、TiO₂粒子およびNiO粒子を担持させた水素貯蔵材を得た。この水素貯蔵材における前記粉末の担持量Aは、熱分析結果からA=10wt%であることが判明した。この水素吸蔵材を実施例3とする。

【0031】

III. 水素貯蔵材の水素貯蔵能

実施例1を容器内に入れ、次いでヒータを用いて実施例1を500℃まで加熱し、その温度下で容器内に真空引きを施して脱ガスを行い、その後、実施例1を冷却してその温度を常温である25℃まで降下させた。

【0032】

そして、容器内に水素を加圧下で流入させ、容器内の水素圧が0.1MPaに達したとき、その流入を止めて実施例1の水素貯蔵量を測定した。この場合、収束時間は10分間に設定され、これは以下同じである。

【0033】

次に、前記同様の脱ガスと、常温への温度降下とを順次行い、その後容器内に水素を加圧下で流入させ、容器内の水素圧が0.2MPaに達したとき、その流入を止めて実施例1の水素貯蔵量を測定した。

【0034】

以後、容器内の水素圧を0.1MPa宛上昇させた、ということを除いて前記同様の操作を行い、実施例1の水素貯蔵能を容器内の水素圧が0.9MPaに至るまで調べたところ、図7の結果を得た。

【0035】

実施例2に関しては前記加熱温度を300℃に設定した、ということ以外は前記と同一条件で前記同様の測定を実施例2および3に関して行ったところ、それ

ぞれ図 8, 9 の結果を得た。

【 0 0 3 6 】

図 7 ~ 9 から明らかなように、実施例 1 は常温、且つ低水素圧下、つまり、25℃、0.9MPa にて水素貯蔵量が 5wt% 以上であり、また実施例 2 は常温、且つ低水素圧下、つまり 25℃、0.8MPa にて水素貯蔵量が 4wt% 以上であり、さらに実施例 3 は常温、且つ低水素圧下、つまり 25℃、0.4MPa にて水素貯蔵量が 5wt% 以上である、といった高い水素貯蔵能を有することが判明した。

【 0 0 3 7 】

【発明の効果】

本発明によれば前記のように構成することにより、比較的軽量であって、常温、且つ低水素圧下にて高い水素貯蔵能を有し、しかも水素吸放出速度の速い、水素貯蔵材を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

水素貯蔵材の説明図である。

【図 2】

水素貯蔵材に水素を供給している状態を示す説明図である。

【図 3】

水素貯蔵材に水素が付着した状態を示す説明図である。

【図 4】

水素貯蔵材に水素が電氣的に吸着している状態を示す説明図である。

【図 5】

消耗電極の断面図である。

【図 6】

アーク放電型カーボンナノチューブ製造装置の説明図である。

【図 7】

実施例 1 に関する、容器内の水素圧と水素貯蔵量との関係を示すグラフである。

【図 8】

実施例 2 に関する、容器内の水素圧と水素貯蔵量との関係を示すグラフである

【図 9】

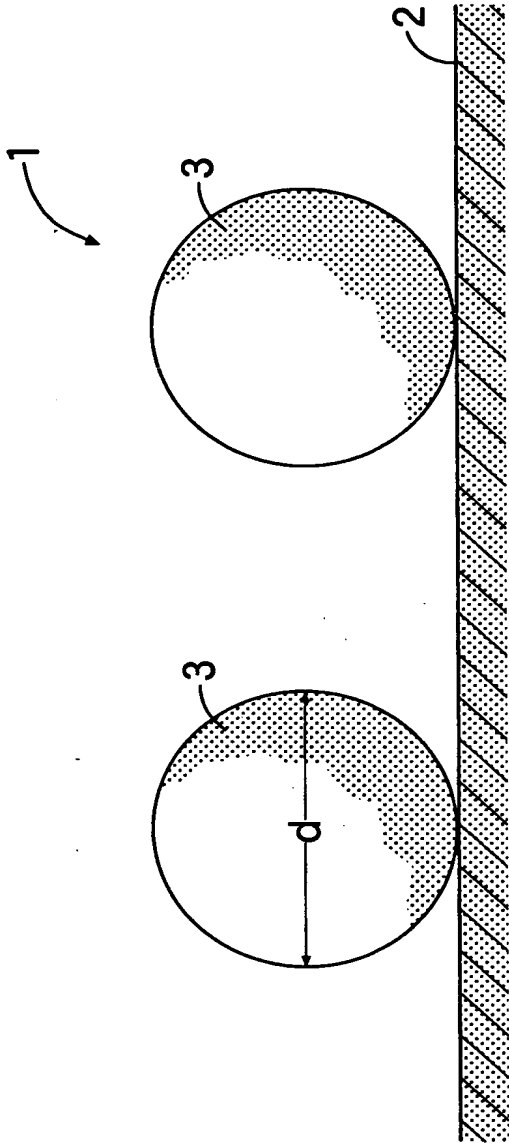
実施例 3 に関する、容器内の水素圧と水素貯蔵量との関係を示すグラフである

【符号の説明】

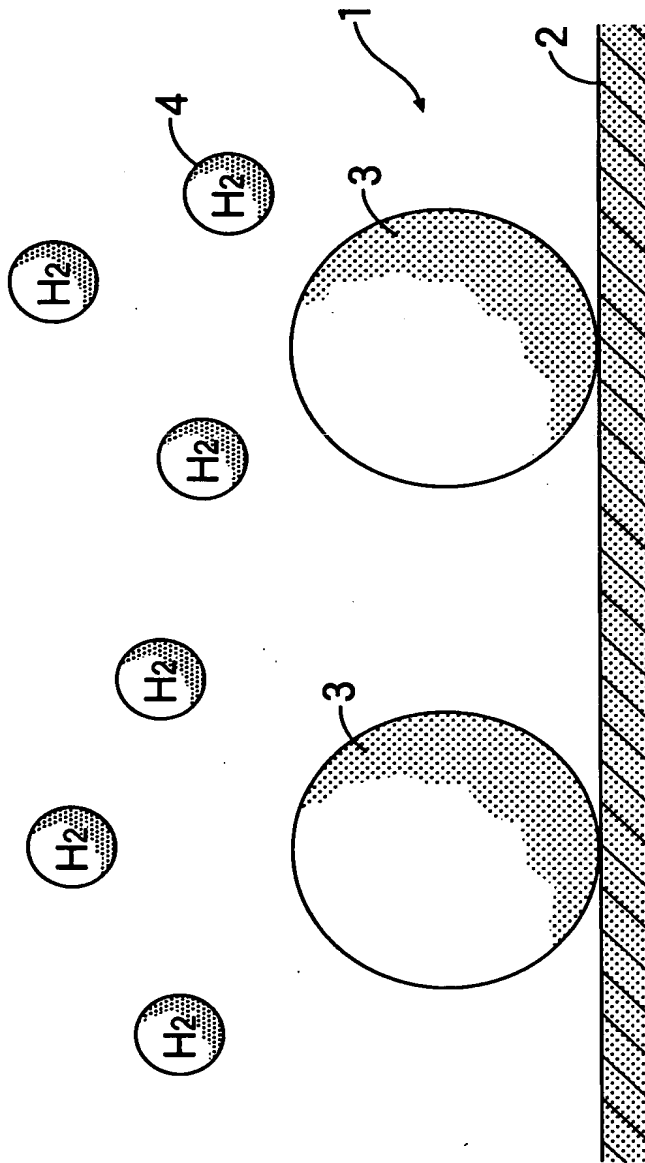
- 1水素貯蔵材
- 2炭素担体
- 3微粒子

【書類名】 図面

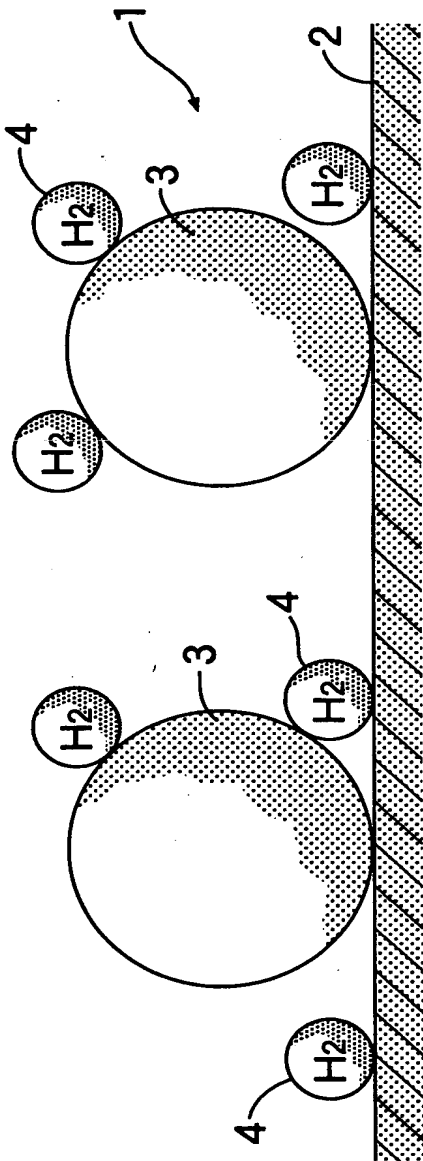
【図 1】



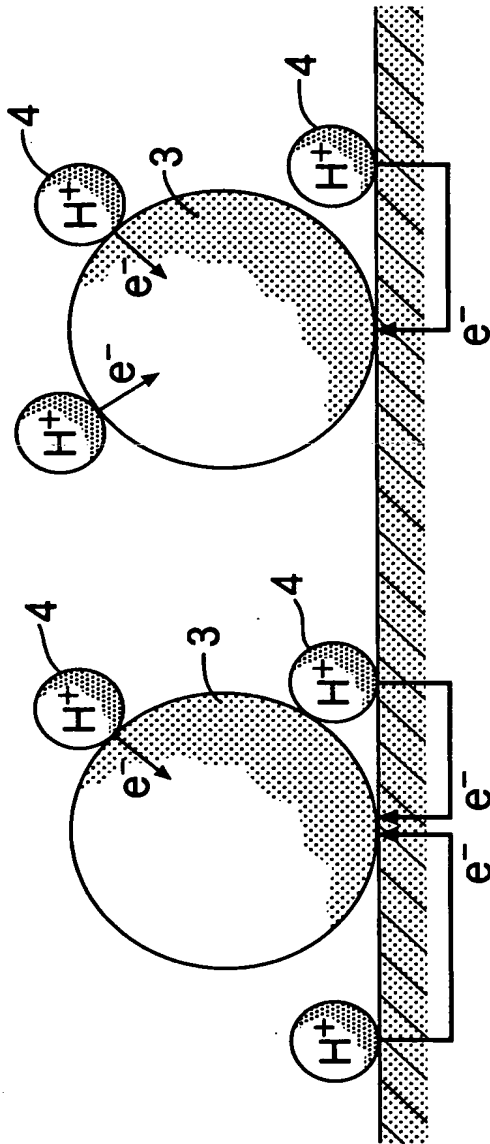
【図 2】



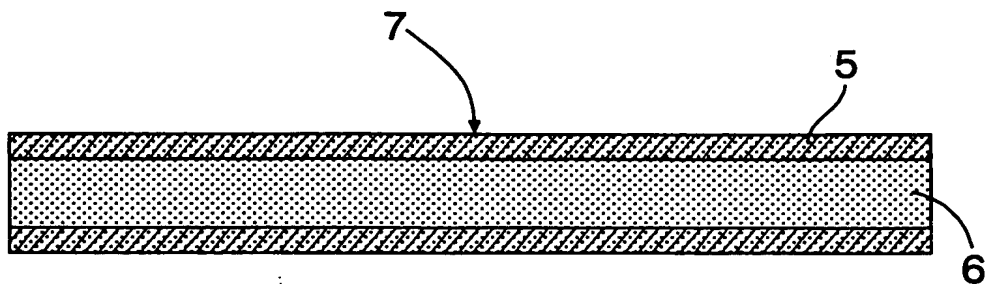
【図 3】



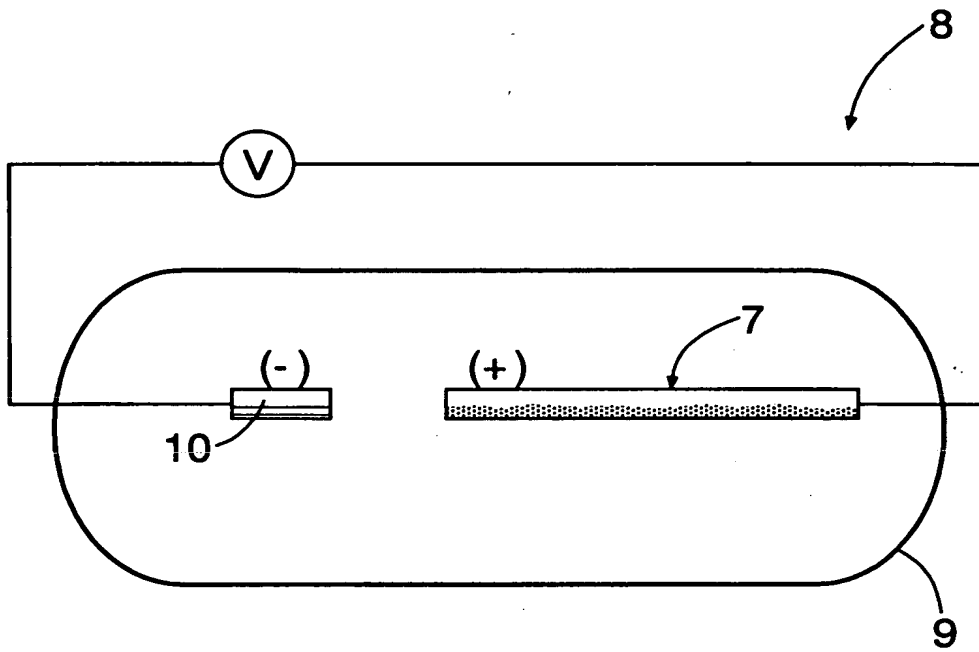
【図 4】



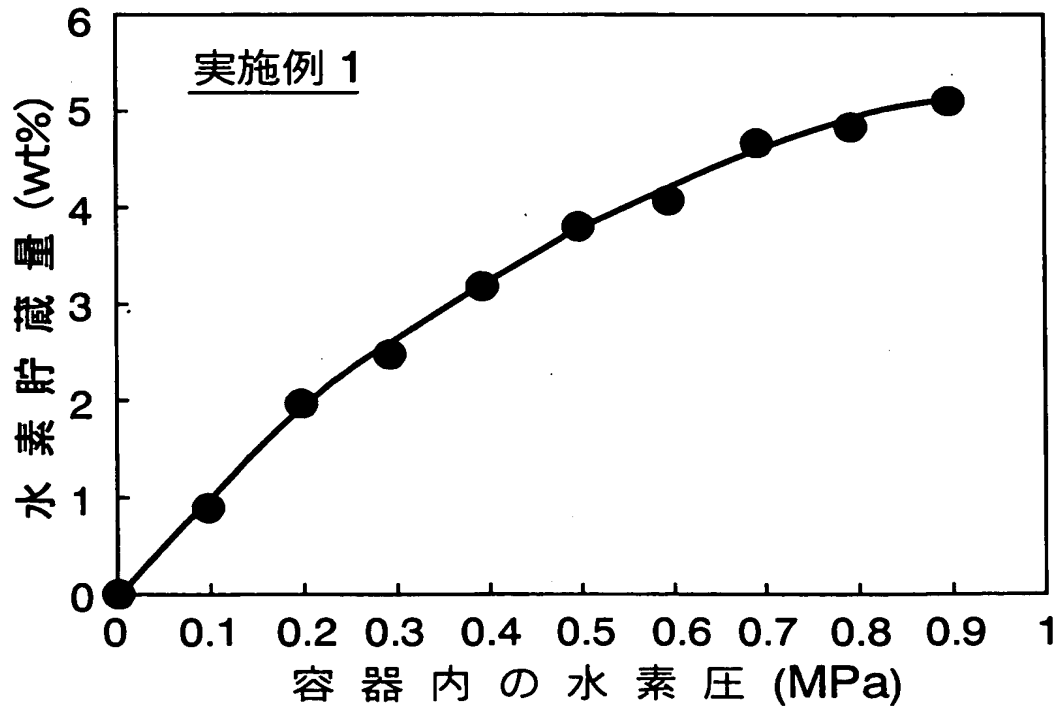
【図 5】



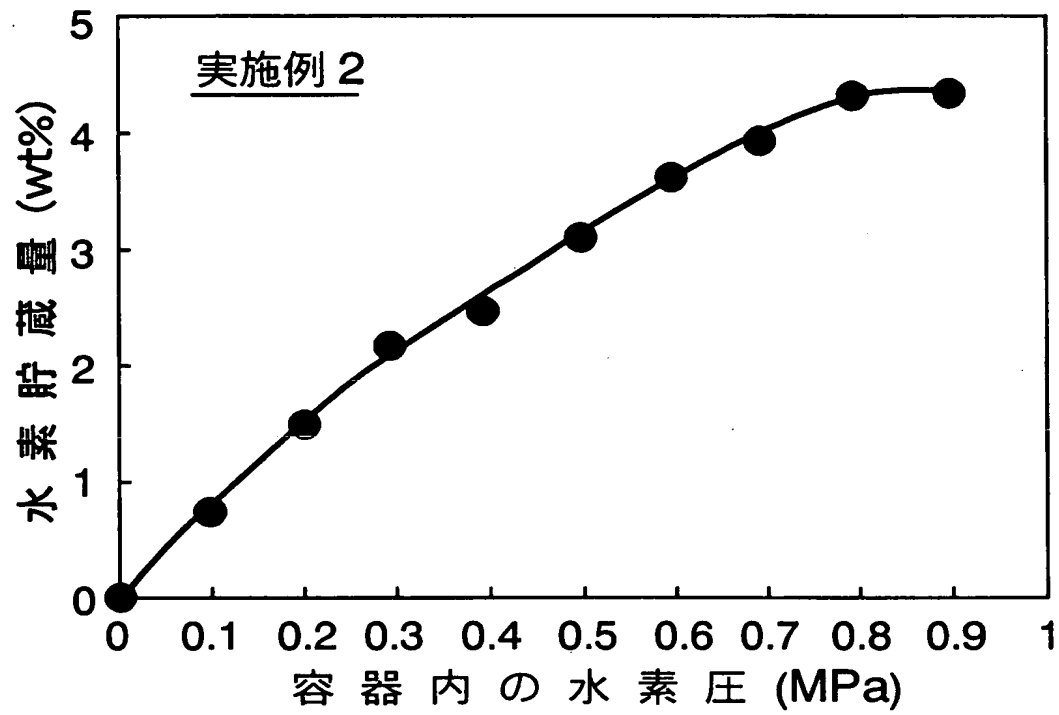
【図 6】



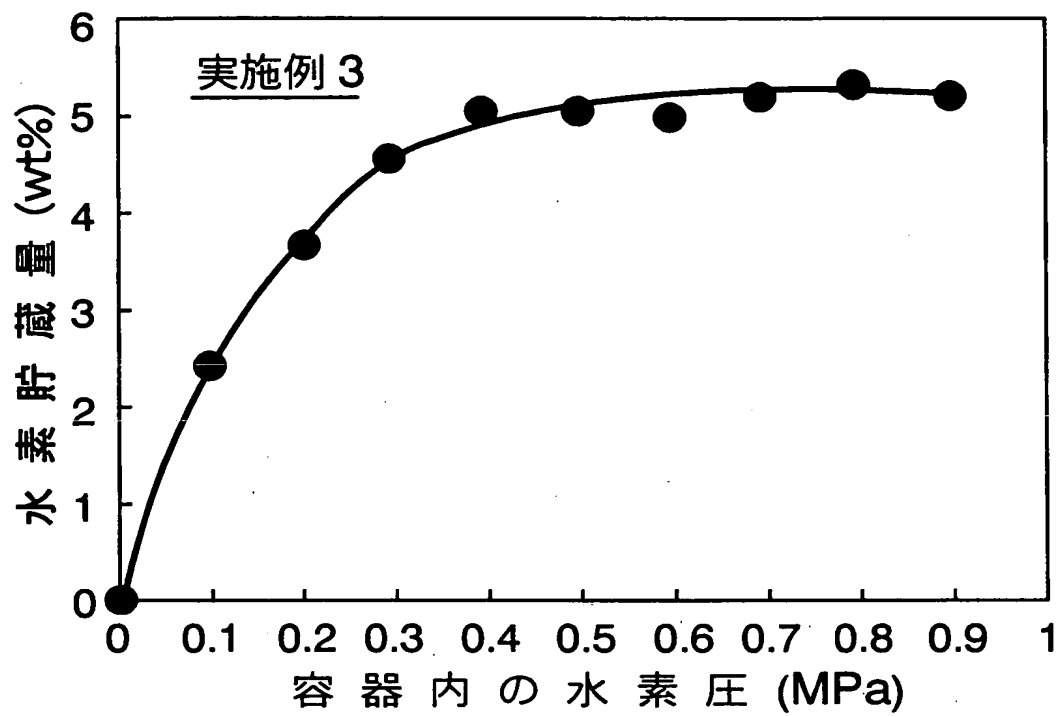
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 比較的軽量であって、常温、且つ低水素圧下にて高い水素貯蔵能を有し、しかも水素吸放出速度の速い水素貯蔵材を提供する。

【解決手段】 水素貯蔵材 1 は、電気伝導性を持つ炭素材料よりなる複数の炭素担体 2 と、それら炭素担体 2 に担持された、水素吸着能を有する複数の微粒子 3 とを有する。微粒子 3 の担持量 A は $0.1 \text{ wt} \% \leq A \leq 20 \text{ wt} \%$ である。微粒子 3 は金属単体微粒子、合金微粒子および酸化物半導体微粒子から選択される少なくとも一種である。例えば、合金には、Mg, Ti, 希土類元素, Zr, V, Ca および Al から選択される少なくとも一種と、Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Mo および W から選択される少なくとも一種とよりなる合金が該当する。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

| | |
|---------|----------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2001-049327 |
| 受付番号 | 50100259594 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第五担当上席 0094 |
| 作成日 | 平成13年 2月26日 |

<認定情報・付加情報>

| | |
|-------|-------------|
| 【提出日】 | 平成13年 2月23日 |
|-------|-------------|

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005326]

1. 変更年月日 1990年 9月 6日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都港区南青山二丁目1番1号
氏 名 本田技研工業株式会社